






PROCESS FOR PREPARING ACYLATED UREA DIISOCYANATES**Publication number:** DE1230778 (B)**Publication date:** 1966-12-22**Inventor(s):** WAGNER DR KUNO; MEISERT DR ERNST; MENNICKEN DR GERHARD**Applicant(s):** BAYER AG**Classification:****- international:** C07C275/60; C07C275/62; C07C327/40; C08F2/38; C08G18/78; C07C275/00; C07C327/00; C08F2/38; C08G18/00**- European:** C07C275/60; C07C275/62; C07C327/40; C08G18/78B4**Application number:** DE1965F046137 19650524**Priority number(s):** DE1965F046137 19650524**Also published as:** US3517039 (A) NL6607058 (A) AT263799 (B) GB1152915 (A) BE681441 (A)

Abstract not available for DE 1230778 (B)

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide



AUSLEGESCHRIFT

1 230 778

Deutsche Kl.: 12 o - 17/03

Nummer: 1 230 778
 Aktenzeichen: F 46137 IV b/12 o
 Anmeldetag: 24. Mai 1965
 Auslegetag: 22. Dezember 1966

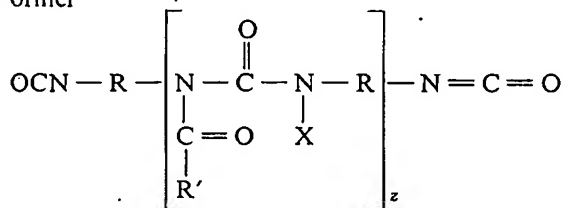
1

Es ist bekannt, daß die Umsetzung von Monoisocyanaten mit Monocarbonsäuren, die mehr als ein Kohlenstoffatom besitzen, nicht nur zu Säureamid-Derivaten, sondern auch in beträchtlichem Ausmaß zur Bildung von Carbonsäureanhydriden und Wasser führt und somit Reaktionsprodukte entstehen, die zu weiteren Reaktionen mit den verwendeten Monoisocyanaten Anlaß geben. Demgemäß erhält man bei diesen Umsetzungen neben den Säureamid-Derivaten reichliche Mengen an Harnstoff- bzw. Biuret-Derivaten.

Um derartige Nebenreaktionen zu vermeiden, wurden gemäß einem früheren älteren Vorschlag zur Herstellung von Polyisocyanaten spezielle aliphatische Dicarbonsäuren mit mehr als fünf Kohlenstoffatomen mit mindesten 4 Mol eines aliphatischen Diisocyanats pro Mol Säure, die praktisch nicht zur Anhydrid- und Wasserbildung neigt, umgesetzt und dabei sehr hochfunktionelle Polyisocyanate erhalten.

Es wurde nun gefunden, daß man die Reaktion von beliebigen Monocarbonsäuren mit mehr als einem Kohlenstoffatom und Diisocyanaten so lenken kann, daß in einheitlich ablaufender Reaktion, d. h. ohne Bildung von Anhydrid und Wasser und deren Folgeprodukten, acylierte Harnstoff-Polyisocyanate mit wertvollen lacktechnischen Eigenschaften erhalten werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von acylierten Harnstoffpolyisocyanaten durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Carbonsäuren ist dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens 4 Mol eines organischen Diisocyanats mit 1 Mol einer organischen Monocarbonsäure mit mehr als einem Kohlenstoffatom bei Temperaturen von 90 bis 190°C und gegebenenfalls in Gegenwart kleiner Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen oder an höherfunktionellen Polyisocyanaten, derart umsetzt, daß während der Umsetzung stets das Diisocyanat in solchem Überschuß vorliegt, daß nach beendeter Reaktion mindestens 2 Mol Diisocyanat als Überschuß verbleiben. Man erhält so acylierte Harnstoffpolyisocyanate der allgemeinen Formel



erhält, in der z eine ganze Zahl von 1 bis 5, R und R

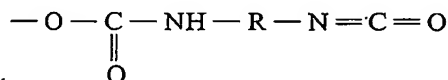
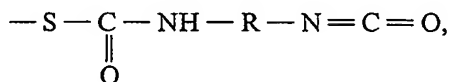
Verfahren zur Herstellung von acylierten Harnstoffpolyisocyanaten

Anmelder:
 Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft,
 Leverkusen

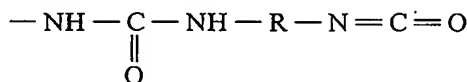
Als Erfinder benannt:
 Dr. Kuno Wagner, Leverkusen;
 Dr. Ernst Meisert, Leverkusen-Schlebusch;
 Dr. Gerhard Mennicken, Opladen

2

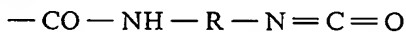
einen aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest, wobei der Rest R' auch durch Chlor, Nitrogruppen und die Gruppen



und



substituiert sein kann, und X = Wasserstoff oder die Gruppe

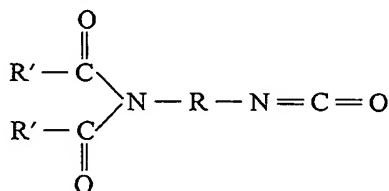


bedeuten. Die Reste R entstammen dem Diisocyanat, die Reste R' der Carbonsäure.

Es wird also ein organisches Diisocyanat mit einer beliebigen Monocarbonsäure unter Kohlendioxidabspaltung und ohne Anhydrid- und Wasserbildung umgesetzt, wobei man Produkte erhält, die frei von Biuret-Triisocyanaten und ihren stärker verzweigten Homologen sind. Weiterhin ist es überraschend, daß die Verfahrensprodukte sowohl untereinander wie auch mit den monomeren verwendeten Diisocyanaten eine überraschend geringe Tendenz zeigen, über ihre NH-Gruppen in höhermolekulare Tri- und Polyisocyanate mit Biuretstruktur überzugehen. Daher geben sogar extrem große Überschüsse an Diisocyanaten und auch längere Temperatureinwirkung acylierte Harnstoffdiisocyanate in hoher Ausbeute, die gegenüber Tri- und höherfunktionellen Polyiso-

cyanaten überall dort mit Vorteil zum Aufbau hochmolekularer Polyurethane, z. B. von Kunststoffen, Elastomeren, Beschichtungen und Lacken, verwendet werden können, wo ein linearer Aufbau, geringere Verzweigungen und stärkere Elastifizierungen in den Endprodukten erwünscht sind.

Um besonders einheitliche Verfahrensprodukte zu erhalten, ist es zweckmäßig, die organische Monocarbonsäure in kleiner Konzentration bei einer Temperatur über 90°C mit großen Mengen an überschüssigen Diisocyanaten umzusetzen. Man trägt dafür Sorge, daß nach durchgeführter Reaktion mindestens noch 2 Mol überschüssiges Diisocyanat auf 1 Mol des acylierten Harnstoffpolyisocyanates im Reaktionsgemisch vorliegen. Bei einer derart ausgeführten Verfahrensweise kann einerseits durch Gasanalyse, andererseits durch Analyse der Verfahrensprodukte nachgewiesen werden, daß sie praktisch weder Biuretpolyisocyanate noch monofunktionelle Imid-Isocyanate der Struktur



enthalten, die infolge ihrer kettenabbrechenden Wirkung bei Polyadditionen die Herstellung hochmolekularer Polyurethane aus den Verfahrensprodukten verhindern würden.

Die bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von acylierten Harnstoffdiisocyanaten mit $z = 1$ und $X = \text{Wasserstoff}$ besteht darin, daß man in das auf 90 bis 190°C, vorzugsweise 130 bis 165°C, erwärmte monomere Diisocyanat unter Rühren die Monocarbonsäuren langsam einträgt, durch CO_2 -Messung den Gang der Reaktion verfolgt und im Maße der CO_2 -Entwicklung die Carbonsäure in gasförmiger, flüssiger, fester oder in gelöster Form in indifferenten organischen Lösungsmitteln so einführt, daß die Konzentration an freier Säure im Reaktionsmedium zu keinem Zeitpunkt mehr als 0,8% beträgt und daß bei beendeter Umsetzung mindestens 3 Mol an überschüssigem monomerem Isocyanat im Reaktionsgemisch vorliegen. Hierbei kommen im allgemeinen 6 bis 15 Mol des Diisocyanates pro Mol der Monocarbonsäuren zur Anwendung.

Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als aliphatische und cycloaliphatische Diisocyanate besonders das Tetra-, Penta- und Hexamethylen-diisocyanat, das 1,4- und 1,3-Diisocyanatocyclohexan, das 4,4-Diisocyanato-dicyclohexyl-methan, das Xylylendiisocyanat und das 1,2-Diisocyanatocyclobutan geeignet. Auf ihrer Basis können die verschiedensten dünnflüssigen, wachstartigen oder kristallisierten acylierten Harnstoffdiisocyanate monomerenfrei hergestellt werden. Als aromatische Diisocyanate eignen sich besonders 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat, 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat und deren technische Mischungen und Chlorierungsprodukte, 1-Methoxybenzol-2,4-diisocyanat, 1-Chlorbenzol-2,4-diisocyanat und deren alkyl- und chlosubstituierte Derivate. Ferner seien genannt Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, p-Phenylendiisocyanat und m-Phenylendiisocyanat. Im allgemeinen erhält man aus vorgenannten

aromatischen Diisocyanaten Verfahrensprodukte, die springharte, kolophonumartige Harze darstellen und hervorragende Löslichkeit in den üblichen in der Lackindustrie verwendeten Lösungsmitteln besitzen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind als Monocarbonsäuren mit mehr als einem Kohlenstoffatom beispielsweise folgende Monocarbonsäuren geeignet:

1. Aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und aromatische gesättigte und ungesättigte Monocarbonsäuren: Essigsäure, Monochloressigsäure, Dichloressigsäure, Methyläthyllessigsäure, Diäthyllessigsäure, Äthoxyessigsäure, Cyanessigsäure, Propionsäure, 3-Chlorpropionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, n-Valeriansäure, Isovaleriansäure, 2-Äthylcapronsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitin- und Stearinsäure, Lävulinsäure und ungesättigte Säuren, wie Kokosfettsäure, Tallölsäure, Undecylensäure, Crotonsäure, Ölsäure, Sorbinsäure, Leinölfettsäuren und sogar Acrylsäure und Methacrylsäure, falls dafür Sorge getragen wird, daß Polymerisationsinhibitoren bis 1% während der Durchführung des Verfahrens im Reaktionsansatz vorliegen, weiter Hexahydrobenzoesäure, 3,4,5,6-Tetrahydrobenzoesäure, Phenyllessigsäure, Benzoesäure, 2,4-Dichlorbenzoesäure und Isomere, 2-Methylbenzoesäure, 3- bzw. 4-Methoxybenzoesäure, p-Dimethylaminbenzoesäure.

2. Monocarbonsäure-halbestere aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Dicarbonsäuren: Bernsteinsäure-methylhalbester, Maleinsäure-äthylhalbester, Maleinsäure-butylhalbester, Halbester der Fumarsäure, Hexahydrophthalsäure-äthylhalbester, Tetrahydrophthalsäure-halbester, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure-butylhalbester, Halbester chlorierter cyclischer Carbonsäureanhydride, wie sie nach Diels—Alder beispielsweise aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid entstehen, entsprechende Halbester von Phthalsäureanhydrid, z. B. Phthalsäuremonoäthylester oder Halbester der Isophthalsäure und entsprechende Halbester von dimerisierten ungesättigten Fettsäuren.

3. N-Disubstituierte Halbamide aliphatischer, cycloaliphatischer und aromatischer Dicarbonsäuren, wie sie z. B. durch Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid mit Dimethylamin, Diäthylamin und Di-n-Butylamin erhältlich sind oder entsprechende Halbamide dimerisierter ungesättigter Fettsäuren.

Besonders zu erwähnende Monocarbonsäuren sind die 2-Äthylcapronsäure, die Halbester oder Halbamide der Hexahydrophthalsäure oder des Diels-Alder-Adduktes aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid. Besonders zu erwähnende Diisocyanate sind das Hexamethylen-diisocyanat und die technischen Isomergemische von 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat. Als Kombinationen sind besonders erwähnenswert Hexamethylen-diisocyanat und Essigsäure sowie Hexamethylen-diisocyanat und Tallölfettsäure.

Nach einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens kann man auch Derivate vorgenannter Carbonsäuren einsetzen, die innerhalb des Moleküls noch funktionelle, Isocyanaten gegenüber reaktionsfähige Gruppierungen aufweisen wie z. B. OH -, SH - und substituierte oder unsubstituierte NH_2 -Gruppen oder Hydrazidgruppen. Bei Anwendung derartiger Monocarbonsäuren werden stärker ver-

zweigte, höherfunktionelle Polyisocyanate mit zusätzlichen Urethan- oder Thio-urethangruppen, Harnstoff- und Biuretgruppen oder Semicarbazidgruppen erhalten. Als Beispiele seien hierfür genannt: Hydroxyessigsäure, Thioglykolsäure, Ricinolsäure, 6-Aminocaprinsäure-(1), Methyl- und Dimethylaminocaprinsäure, hydrierte p-Aminobenzoessäure, Adipinsäuremonohydrazid, Adipinsäuremonoamid, Phthalsäurehalbamid, Isophthalsäurehalbamid.

Schließlich können die Verfahrensprodukte dadurch weiter modifiziert werden, daß die Umsetzung gegebenenfalls in Gegenwart kleinerer Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen vorgenommen wird oder aber Mischungen verschiedener Diisocyanate oder höherfunktionelle Polyisocyanate wie Tri- und Tetraisocyanate auf Basis von Anilin und Formaldehyd, Biuret-triisocyanaten, z. B. solche auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat und Wasser oder tert.-Butanol mitverwendet werden, sei es im Hinblick darauf, daß man höherfunktionelle Systeme erhalten will oder aber physikalisch rascher antrocknende Lackharze herstellt. So können z. B. zur Modifizierung der Reaktionsprodukte kleinere Mengen an Wasser, tert.-Butanol, Glykolen, Methylamin, Butylamin, Oleylamin, Allylamin, Dimethylharnstoff, Phenylbutylharnstoff, Ameisensäure, Mono- und Dicarbonsäurediamide, Carbodihydrazid, Hydrazinmonocarbon-säureäthylester, Adipinsäuredihydrazid, ω -Hydroxycapronsäurehydrazid, Oxalsäure, Adipinsäure, Dimethylolharnstoff, Polyester, Polyäther, Polythioäther oder Polyacetale mit endständigen Hydroxylgruppen mitverwendet werden.

Des weiteren erhält man durch Biuretpolyisocyanate modifizierte Produkte z. B. auch dann, wenn man schwerlösliche Harnstoffdiisocyanaten, die durch Umsetzung von 1 Mol einer Monocarbonsäure, z. B. Essigsäure in einer Vorreaktion bei 20 bis 40°C mit 1 bis 2 Mol eines organischen Diisocyanats zu Acylamidmonoisocyanaten, Wasser und Säureanhydrid und weitere Reaktion des gebildeten Wassers erhalten worden sind, weiter umsetzt und hierauf durch Temperatursteigerungen auf 90 bis 190°C im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens überschüssiges Diisocyanat auf die entstandenen Reaktionsprodukte einwirken läßt, wobei neben den erfindungsgemäß zugänglichen Verfahrensprodukten auch Biuretpolyisocyanate entstehen.

Schließlich können weitere Modifizierungen der Verfahrensprodukte dadurch erreicht werden, daß die erfindungsgemäße Umsetzung in Gegenwart von Katalysatoren wie tertiären organischen Basen, Metallsalzen, Phosphinen, Äthylenimin-Derivaten durchgeführt wird oder aber die Monocarbonsäuren ganz oder teilweise als tertiäre Aminsalze z. B. Trimethylaminsalze zur Anwendung gelangen. Bei einer derartigen Verfahrensweise werden die Verfahrensprodukte durch Einführung von Isocyanuratgruppen, Uretidion- oder Carbodiimidgruppierungen modifiziert.

Die Verfahrensprodukte besitzen in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol, Xylol, Äthylacetat, Äthylglykolacetat meist ausgezeichnete Löslichkeiten. Bei Verwendung von ungesättigten Säuren, wie Linolen- bzw. Linol-säure, Ricinolsäure, Tallölfettsäure, besitzen die Verfahrensprodukte meist gute Verträglichkeit mit Benzin-Kohlenwasserstoffen.

Die Verfahrensprodukte können als Rohlösungen in den bei ihrer Herstellung verwendeten überschüssigen Diisocyanaten oder deren Gemischen oder aber in isolierter Form zur Herstellung und Modifizierung von Kunststoffen nach dem Isocyanat-Polyadditions-Verfahren verwendet werden, z. B. zur Herstellung von wärmebeständigen Schaumstoffen oder Polyurethanelastomeren. Mit besonderem Vorteil werden sie hingegen nach ihrer Isolierung und Befreiung von monomeren Diisocyanaten, sei es durch Dünnschichtdestillation oder durch Extraktionsverfahren, als physiologisch indifferente Polyisocyanate zur Herstellung von elastifizierten Lacküberzügen allein oder in Kombination mit gebräuchlichen Triisocyanaten verwendet. Soweit von aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Isocyanaten ausgegangen wurde, stellen die mit aliphatischen und cycloaliphatischen Monocarbonsäuren acylierten Harnstoffdiisocyanate hochwertige elastifizierend wirkende Ausgangsmaterialien zur Herstellung lichtechtester witterungsbeständiger und kreidungsresistenter Lacküberzüge dar, sei es als Einkomponentenlacke oder aber in Kombination mit bekannten Polyhydroxylverbindungen.

Beispiel 1

504 Gewichtsteile Hexamethylen-diisocyanat werden auf 140°C erwärmt. Unter gutem Rühren werden in 5 Stunden 30 Gewichtsteile wasserfreier Essigsäure eingetropft, wobei die Essigsäuredosierung in Äquivalenz zur gebildeten CO₂-Menge erfolgt, die mit Hilfe einer Gasuhr gemessen wird. Abgespaltene CO₂-Menge: 11 l. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Dünnschichtdestillation bei 160°C/0,4 Torr in Stickstoffatmosphäre von überschüssigem Hexamethylen-diisocyanat befreit. Es werden 170 Gewichtsteile eines dünnflüssigen, goldgelben Öles erhalten, das im wesentlichen das monoacetylierte Harnstoffdiisocyanat darstellt.

Berechnet ... NCO 23,9%;
gefunden ... NCO 22,4%.

Das Diisocyanat ist in Äthylacetat oder einem Gemisch aus Äthylglykolacetat + Xylol (1 : 1) klar löslich. Die 75%ige Lösung weist eine Viskosität von 53 cP/25°C auf.

Beispiel 2

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet aber an Stelle von Hexamethylen-diisocyanat 522 Gewichtsteile 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat. Man erhält in einer Ausbeute von 170 Gewichtsteilen ein kolophonumartiges, springhartes Harz. Das Produkt besitzt einen NCO-%-Gehalt von 22,3 und weist eine hervorragende Löslichkeit in Äthylacetat auf.

Beispiel 3

504 Gewichtsteile Hexamethylen-diisocyanat werden auf 170°C erwärmt. Unter gutem Rühren werden in 5 Stunden 72 Gewichtsteile 2-Äthylcapronsäure eingetropft. Nach beendeter CO₂-Entwicklung wird das Rohprodukt durch Dünnschichtdestillation bei 160°C/0,4 Torr in Stickstoffatmosphäre von überschüssigem Hexamethylen-diisocyanat befreit. Es werden 214 Gewichtsteile eines dünnflüssigen, goldgelben Öles erhalten, das im wesentlichen ein monoacyliertes Harnstoffdiisocyanat darstellt. 18,3% NCO. Die

75%ige Lösung in Äthylacetat besitzt eine Viskosität von 68 cP/25°C.

Beispiel 4

Man verfährt wie im Beispiel 3, ersetzt aber das Hexamethylendiisocyanat durch 522 Gewichtsteile eines Isomerengemisches aus 35 Gewichtsteilen 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat und 65 Gewichtsteilen 1-Methylbenzol-2,4-diisocyanat. Man erhält in einer Ausbeute von 218 Gewichtsteilen ein kolophonumartiges, goldgelbes Harz. Das Produkt besitzt einen NCO-%-Gehalt von 17,9 und weist eine gute Löslichkeit in Äthylacetat oder einem Gemisch aus Äthylglykolacetat + Xylol (1 : 1) auf.

Beispiel 5

840 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat werden auf 150°C erwärmt. Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, wobei man die Essigsäure durch 290 Gewichtsteile Tallöfetsäure ersetzt und diese im Verlaufe von 9 Stunden zutropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung noch 1 Stunde auf 170°C erwärmt. Das erhaltene Rohprodukt wird wie im Beispiel 1 durch Dünnschichtdestillation von monomeren Hexamethylendiisocyanat befreit. Man erhält ein viskoses, harzartiges Polyisocyanat in einer Ausbeute von 575 Gewichtsteilen. 13,6% NCO. Das 100%ige Produkt besitzt eine Viskosität von 732 cP/40°C und ist in allen Lacklösungsmitteln hervorragend löslich. Auf Unterlagen aufgestrichen und an der Luft getrocknet werden lichtechte, harte und elastische Lacküberzüge auf Basis dieses Einkomponentensystems erhalten.

Beispiel 6

Man verfährt wie im Beispiel 5, ersetzt aber das Hexamethylendiisocyanat durch 870 Gewichtsteile eines technischen Isomerengemisches aus 20 Gewichtsteilen 1-Methylbenzol-2,6-diisocyanat und 80 Gewichtsteilen Methylbenzol-2,4-diisocyanat. Man erhält 590 Gewichtsteile eines mit dem Tallöfetsäurerest modifizierten Harnstoffdiisocyanates. Das 100%ige harzartige Produkt besitzt eine hervorragende Löslichkeit in üblichen Lacklösungsmitteln und weist einen NCO-%-Gehalt von 14,1 auf.

Beispiel 7

1000 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat werden auf 150°C erwärmt. Es wird wie im Beispiel 1 verfahren, man ersetzt aber die Essigsäure durch 307 Gewichtsteile Ricinolsäure und tropft diese im Verlaufe von 4 Stunden in den Reaktionsansatz ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Dünnschichtdestillation bei 150°C und 0,4 Torr in einer Stickstoffatmosphäre von überschüssigem Hexamethylendiisocyanat befreit. Man erhält in einer Ausbeute von 610 Gewichtsteilen ein harzartiges, viskoses Polyisocyanat, das einen NCO-Gehalt von 15,8% besitzt.

Beispiel 8

500 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat und 0,5 Gewichtsteile Phenthiazin werden auf 130°C erwärmt. Im Verlaufe von 3 Stunden tropft man dem Ansatz 36 Gewichtsteile Acrylsäure zu und hält weitere 3 Stunden auf dieser Temperatur. Das so

erhaltene Rohprodukt enthält 42,5% NCO. Durch Dünnschichtdestillation bei 150°C und 0,1 Torr wird überschüssiges Hexamethylendiisocyanat entfernt. Man erhält 200 Gewichtsteile einer viskosen Flüssigkeit. Das erhaltene Polyisocyanat, das nur geringe Anteile an durch Vinylpolymerisation entstandenen Polyisocyanaten besitzt, hat einen NCO-Gehalt von 21,3%.

Beispiel 9

Man verfährt wie im Beispiel 8, ersetzt aber die Acrylsäure durch 43 Gewichtsteile Methacrylsäure. Es wird ein Polyisocyanat in einer Ausbeute von 210 Gewichtsteilen erhalten, das einen NCO-Gehalt von 20,1% aufweist.

Beispiel 10

840 Gewichtsteile Tetramethylendiisocyanat werden auf 135°C erwärmt. Man tropft im Verlaufe von 4 Stunden 69 Gewichtsteile Hexahydrobenzoesäure ein und erhitzt weitere 2 Stunden auf 140°C. Anschließend wird das Reaktionsgemisch bei 160°C und 0,2 Torr im Dünnschichtverdampfer behandelt und von Tetramethylendiisocyanat befreit. Das hierbei als Destillationsrückstand anfallende viskose Harz (180 Gewichtsteile) ist zähflüssig, geruch- und farblos und zur Herstellung von lichtechten Lacküberzügen geeignet. 20,1% NCO.

Beispiel 11

500 Gewichtsteile Cyclohexan-1,4-diisocyanat werden in 340 Gewichtsteilen Äthylglykolacetat gelöst und auf 150°C erwärmt. Im Verlaufe von 4 Stunden tropft man dem Reaktionsansatz 68 Gewichtsteile Phenylelessigsäure zu. Nach beendeter CO₂-Entwicklung wird Cyclohexan-1,4-diisocyanat und Lösungsmittel durch Dünnschichtdestillation bei 0,15 Torr befreit. Man erhält ein zähflüssiges, viskoses Harz (Ausbeute 213 g), das 18,9% NCO enthält.

Beispiel 12

In jeweils 336 Gewichtsteilen Hexamethylendiisocyanat werden bei 160°C gemäß Beispiel 1 umgesetzt: a) 54 Gewichtsteile 2-Chlorpropionsäure, b) 64 Gewichtsteile Dichloressigsäure und c) 51 Gewichtsteile Trimethylelessigsäure. Nachdem die CO₂-Entwicklung abgeklungen ist, wird überschüssiges Hexamethylendiisocyanat bei 0,2 Torr im Dünnschichtverdampfer entfernt. Man erhält geruchlose acylierte Harnstoffpolyisocyanate öligler Konsistenz mit folgenden Ausbeuten und NCO-Gehalten:

- a) Ausbeute: 198 g 18,3% NCO
- b) Ausbeute: 208 g 18,9% NCO
- c) Ausbeute: 195 g 20,4% NCO

Beispiel 13

504 Gewichtsteile Hexamethylendiisocyanat werden auf 160°C erhitzt und im Verlauf von 3 Stunden portionsweise mit 61 Gewichtsteilen reiner Benzoesäure versetzt, die durch Umkristallisieren aus Wasser von Spuren an Metallsalzen und Alkali befreit wurde. Anschließend wird das Rohprodukt bei 150°C und 0,2 Torr von überschüssigem Hexamethylendiisocyanat befreit. Das hierbei als Destilla-

tionsrückstand anfallende viskose Harz (190 Gewichtsteile) besitzt einen NCO-Gehalt von 17,3%.

Beispiel 14

1250 Gewichtsteile 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan werden auf 130°C erwärmt. Im Verlaufe von 5 Stunden tropft man dem Reaktionsansatz 290 Gewichtsteile Tallölfettsäure zu und erhitzt weitere 3 Stunden auf 140°C, bis die CO₂-Entwicklung beendet ist. Man erhält eine viskose Lösung eines mit Tallölfettsäure acylierten Harnstoffpolyisocyanates in überschüssigem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 29,2%.

Beispiel 15

Man verfährt wie im Beispiel 14, verwendet aber ein Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, das 5% an Polycarbodiimiden aus diesem Diisocyanat enthält. Nachdem die CO₂-Entwicklung beendet ist, erhält man eine bei Raumtemperatur lagerbeständige Mischung von Polyisocyanaten in überschüssigem Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat. 28,5% NCO.

Beispiel 16

Man verfährt wie im Beispiel 15, ersetzt aber das verwendete Diisocyanat durch 1400 Gewichtsteile 1-Methyl-benzol-2,4-diisocyanat, das im aromatischen Kern perchloriert ist und tropft die Tallölfettsäure im Verlauf von 6 Stunden zu. Nach beendeter CO₂-Entwicklung erhält man eine wachsartige Mischung von acylierten, chlorhaltigen Harnstoffpolyisocyanaten im überschüssigen Diisocyanat mit einem NCO-Gehalt von 30,4%.

Beispiel 17

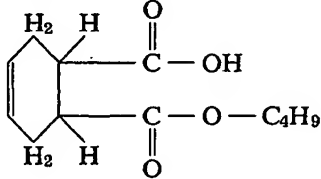
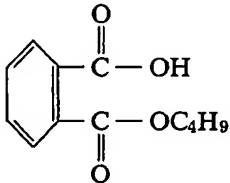
Jeweils 1008 Gewichtsteile Hexamethyldiisocyanat werden auf 130°C erwärmt. Unter gutem Rühren werden im Verlaufe von 5 Stunden folgende Mischungen zugesetzt:

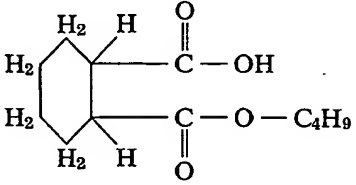
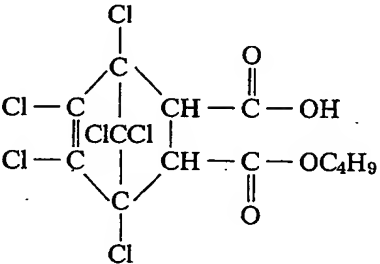
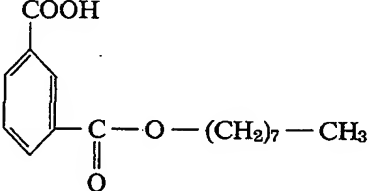
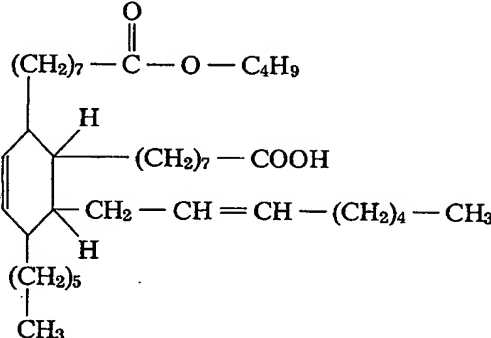
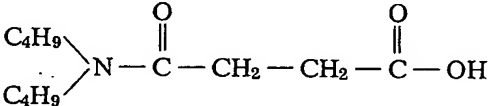
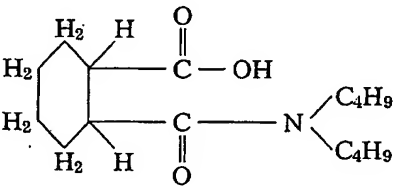
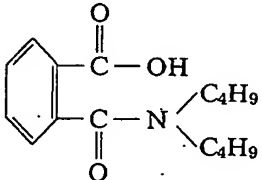
- a) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 9 Gewichtsteile Wasser
- b) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 37 Gewichtsteile tertiäres Butanol
- 5 c) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 45 Gewichtsteile 1,4-Butandiol
- d) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 30 Gewichtsteile Trimethylolpropan
- e) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 20 Gewichtsteile Adipinsäure
- 10 f) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 20 Gewichtsteile Adipinsäure-diamid
- g) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 30 Gewichtsteile ω-Hydroxybuttersäure
- 15 h) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 25 Gewichtsteile ω-Hydroxybuttersäurehydrazid
- i) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 15 Gewichtsteile ω-Aminocaprinsäure
- j) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 10 Gewichtsteile N,N'-Dimethyl-äthylendiamin
- 20 k) 30 Gewichtsteile Essigsäure + 14 Gewichtsteile Trimethylamin

Man erhitzt nach beendetem Zusatz weitere 25 2 Stunden auf 140°C. Man erhält in allen Fällen a) bis k) klare Lösungen von Polyisocyanatmischungen in überschüssigem Hexamethyldiisocyanat, deren NCO-Gehalte zwischen 29 bis 34% liegen. Die 30 Lösungen stellen wertvolle Polyisocyanatmischungen zur Herstellung von höher vernetzten lichtechten Schaumstoffen dar.

Beispiele 18 bis 37

Man verfährt wie im Beispiel 1, verwendet Hexamethyldiisocyanat als Reaktionsmedium und als 35 Monocarbonsäuren jeweils 0,5 Mol der in der Tabelle angeführten Monocarbonsäure-Derivate. Man befreit nach beendeter Reaktion von überschüssigem, monomerem Hexamethyldiisocyanat nach der Verfahrungsweise des Beispiels 1 und erhält geruchlose, in üblichen Lacklösungsmitteln lösliche Polyisocyanate mit den in der Tabelle angegebenen NCO-Gehalten:

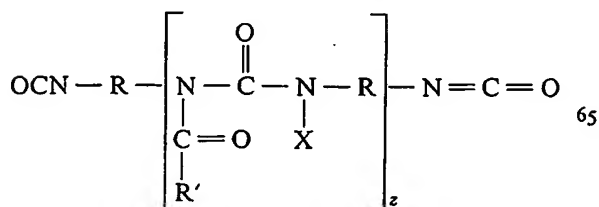
| Beispiel | Monocarbonsäure-Derivate | Ausbeute | % NCO |
|----------|---|----------|-------|
| 18 | $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$ | 230 g | 17,2 |
| 19 | $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$ | 229 g | 17,5 |
| 20 |  | 257 g | 15,8 |
| 21 |  | 254 g | 16,2 |

| Beispiel | Monocarbonsäure-Derivate | Ausbeute | % NCO |
|----------|---|----------|-------|
| 22 |  | 255 g | 15,5 |
| 23 |  | 370 g | 10,5 |
| 24 |  | 253 g | 16,5 |
| 25 |  <p>Butylhalbesten der dimerisierten Linolsäure</p> | 320 g | 12,2 |
| 26 |  | 260 g | 15,3 |
| 27 |  | 285 g | 14,2 |
| 28 |  | 282 g | 14,5 |

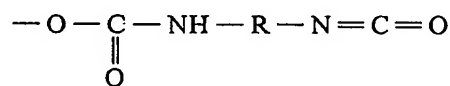
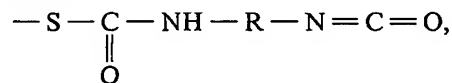
| Beispiel | Monocarbonsäure-Derivate | Ausbeute | % NCO |
|----------|--|----------|-------|
| 29 | | 355 g | 11,3 |
| 30 | HO—CH ₂ —C(=O)—OH | 268 g | 23,5 |
| 31 | HS—CH ₂ —C(=O)—OH | 273 g | 22,8 |
| 32 | Ricinolsäure: 12-Hydroxy-octadecen-(9)-säure | 377 g | 16,2 |
| 33 | | 227 g | 17,7 |
| 34 | Adipinsäuremonoamid | 301 g | 19,8 |
| 35 | H ₂ N—(CH ₂) ₅ —COOH | 294 g | 20,8 |
| 36 | | 280 g | 21,5 |
| 37 | | 301 g | 19,5 |

Patentansprüche:

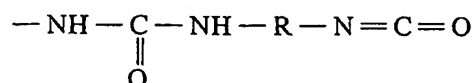
1. Verfahren zur Herstellung von acylierten Harnstoffpolyisocyanaten durch Umsetzung von Diisocyanaten mit Carbonsäuren, dadurch gekennzeichnet; daß man mindestens 4 Mol eines organischen Diisocyanates mit 1 Mol einer organischen Monocarbonsäure mit mehr als einem Kohlenstoffatom bei Temperaturen von 90 bis 190°C und gegebenenfalls in Gegenwart kleiner Mengen an Verbindungen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen oder an höherfunktionellen Polyisocyanaten zu acylierten Harnstoffpolyisocyanaten der allgemeinen Formel



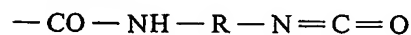
in der z eine ganze Zahl von 1 bis 5, R und R' einen aliphatischen, hydroaromatischen, araliphatischen oder aromatischen Rest, wobei der Rest R' auch durch Chlor, Nitrogruppen und die Gruppen



und



substituiert sein kann, und X = Wasserstoff oder die Gruppe



bedeutet, derart umgesetzt, daß während der Umsetzung stets das Diisocyanat in solchem Über-

schuß vorliegt, daß nach beendeter Reaktion mindestens 2 Mol Diisocyanat als Überschuß verbleiben.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Monocarbonsäure kontinuierlich nach Maßgabe der jeweiligen CO_2 -Entwicklung dem vorgelegten Diisocyanat so zusetzt, daß der Gehalt des Reaktionsmediums an Monocarbonsäure Konzentrationen von 0,8% während der Umsetzung nicht übersteigt und daß nach beendigter Umsetzung mindestens 3 Mol an Diisocyanat als Überschuß im Reaktionsgemisch verbleiben.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit einer Monocarbonsäure durchführt, die OH-, SH- oder NH_2 -Gruppen enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit 2-Äthylcapronsäure oder mit dem Halbester oder Halbamid der Hexahydrophthalsäure oder des Diels-Alder-Adduktes aus Hexachlorcyclopentadien und Maleinsäureanhydrid als Monocarbonsäure durchführt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit Hexamethyldiisocyanat oder dem technischen Isomerengemisch von 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat als Diisocyanat durchführt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Verfahren mit Hexamethyldiisocyanat als Diisocyanat und mit Essigsäure oder Tallölfettsäure als Carbonsäure durchführt.